

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU ⁽¹¹⁾ **2 526 344** ⁽¹³⁾ C1ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C23C 14/48 \(2006.01\)](#)[C23C 14/58 \(2006.01\)](#)[H01L 33/26 \(2010.01\)](#)[C09K 11/59 \(2006.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.01.2018)

(21)(22) Заявка: [2013101400/02](#), 10.01.2013(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.01.2013

(45) Опубликовано: [20.08.2014](#) Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Buntov E.A. et. al. Electronic and vibrational states of oxygen and molecular ions inside implanted SiO₂ films, Journal of non-crystalline solids, 357, 2011, 1977-1980; . BY 13650 C1, 30.10.2010; . US 20050152824 A1, 14.07.2005. US 7589002 B2, 15.09.2009. JP 2004083299 A, 18.03.2004

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

Зацепин Анатолий Федорович (RU),
Кортов Всеволод Семенович (RU),
Бунтов Евгений Александрович (RU),
Пустоваров Владимир Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

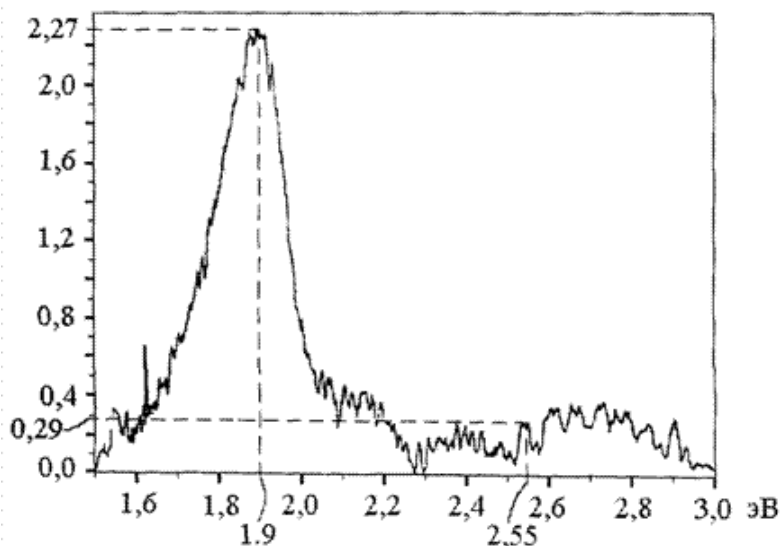
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина" (RU)

(54) КОНВЕРТЕР ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ИЗЛУЧЕНИЕ
ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА В ВИДЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ОКСИДА КРЕМНИЯ SiO_x НА
КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к люминесцентным материалам - конвертерам вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона, выполненным в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке, предназначенным для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах. Толщина аморфной пленки оксида кремния SiO_x конвертера составляет 20÷70 нм. Содержание ионов кислорода в упомянутой пленке соответствует количеству, при котором стехиометрический коэффициент X находится в пределах от 2,01 до 2,45. Увеличиваются интенсивности красного излучения конвертера, а также обеспечивается красное свечение при сохранении конверсии

вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое. 6 ил., 1 табл., 4 пр. отн.ед.



Фиг.2

Изобретение относится к люминесцентным материалам - конвертерам вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке, предназначенным для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения, для использования в фотосенсорике, солнечной энергетике, авиационно-космическом приборостроении, в частности, для энергообеспечения систем навигации и управления беспилотных летательных аппаратов, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах, например, при изготовлении микросхем по 32-нанометровой и более «тонкой» технологии.

Известен люминесцентный материал [патент РФ 2251761], представляющий собой активированный двухвалентным европием ортосиликат щелочно-земельного металла следующего состава: $(2-x-y)\text{SrO} \cdot x(\text{Ba}_{II}, \text{Ca}_V)\text{O} \cdot (1-a-b-c-d)\text{SiO}_2 \cdot a\text{P}_2\text{O}_5 \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{B}_2\text{O}_3$

$d\text{GeO}_2 \cdot y\text{Eu}^{2+}$ и/или $(2-x-y)\text{BaO} \cdot x(\text{Sr}_{II}, \text{Ca}_V)\text{O} \cdot (1-a-b-c-$

$d)\text{SiO}_2 \cdot a\text{P}_2\text{O}_5 \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{B}_2\text{O}_3 \cdot d\text{GeO}_2 \cdot y\text{Eu}^{2+}$. При облучении этого люминесцентного материала квантами ближнего ультрафиолетового диапазона (370÷390 нм) материал излучает свет в желто-зеленой, желтой или оранжевой областях спектра. Практически данный люминесцентный материал является преобразователем (конвертером) ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона.

Недостатком является то, что этот известный конвертор обеспечивает преобразование в видимый свет только излучения ближнего ультрафиолетового излучения с энергией фотонов 3,35÷3,18 эВ (370÷390 нм). При этом отсутствует возможность использования излучения вакуумного ультрафиолетового диапазона, что не позволяет применять материал в перспективных фотонных технологиях.

В статье [ЖТФ, 2012, т.82, вып.2, стр.153-155] описаны свойства люминесцентных материалов на основе $(\text{CaO} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) : \text{Eu}$ и $(\text{CaO} \cdot 0,2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$ с добавкой B_2O_3 в количестве 3 вес.%, позволяющие использовать их в качестве конвертеров ближнего ультрафиолетового излучения (пик излучения 3,2 эВ или 380 нм) в видимое излучение (350÷675 нм, 1,84÷3,54 эВ).

Вышеуказанные известные конвертеры обеспечивают преобразование в видимый свет только ближнего ультрафиолетового излучения, отсутствует возможность конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения, которое представляет интерес для космического приборостроения, солнечной энергетике, а также при контроле наличия или отсутствия жесткого ультрафиолетового излучения в технологических процессах, например, при создании «чипов» по 32-нанометровой и более «тонкой» технологии.

Ближайшим к предложенному является описанный в статье [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980] люминесцентный материал в виде имплантированной ионами кислорода аморфной пленки оксида кремния $\text{SiO}_2 : \text{O}^+$ (или SiO_x , где $x=2$) толщиной 500 нм на кремниевой подложке, работающий в качестве конвертера жесткого (вакуумного) ультрафиолетового излучения (8,25÷10,25 эВ или 150,18÷120,88 нм) в видимое излучение (1,5÷3,2 эВ, 387÷826 нм). Этот конвертер

обеспечивает излучение в видимой области спектра с отношением интенсивности пика красного излучения (1,9 эВ) к интенсивности излучения середины остальной части видимого спектра (2,55 эВ), равным 1,87 (Фиг.1).

Недостатком конвертера-прототипа является наличие видимого спектра излучения (1,5÷3,2 эВ), содержащего красную, оранжевую, зеленую, голубую, синюю и фиолетовую компоненты с преобладанием красной компоненты. При этом свечение имеет смешанный характер, не является ни чисто белым, ни чисто красным.

Задачей изобретения является создание конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое излучение, обладающего повышенной интенсивностью красного излучения и обеспечивающего преимущественно красное свечение при сохранении конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения.

Для решения поставленной задачи конвертер вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке, отличается тем, что толщина аморфной пленки оксида кремния SiO_x составляет 20÷70 нм, а ионы кислорода содержатся в количестве, при котором стехиометрический коэффициент «х» находится в пределах от 2,01 до 2,45.

Техническим результатом использования предложенного конвертера является повышение эффективности преобразования вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое свечение, а именно, увеличение интенсивности красного излучения конвертера в 1,2÷2,7 раза и обеспечение красного свечения. Последнее достигается за счет того, что в излучении конвертера отношение интенсивности пика красного излучения (1,9 эВ) к интенсивности излучения середины остальной части видимого спектра (2,55 эВ) находится в диапазоне от 2,35 до 7,65 (таблица).

При толщине аморфной пленки оксида кремния в конвертере менее 20 нм происходит деградация структуры материала и ухудшение люминесцентных свойств конвертера вследствие увеличения количества структурных дефектов, являющихся центрами тушения люминесценции. При толщине пленки более 70 нм усложняется технология получения конвертера, требуется использование ионного источника повышенной мощности и увеличение времени имплантации, что нецелесообразно.

При стехиометрическом коэффициенте «х», равном или большем значения 2,01, обеспечивается наличие в получаемом конвертере дополнительных центров красного излучения и соответствующее увеличение интенсивности красного излучения. Однако при значениях стехиометрического коэффициента «х», больших значения 2,45, происходит ухудшение люминесцентных свойств конвертера вследствие влияния повышенного количества отрицательных ионов кислорода O_2^- на единицу объема аморфной пленки оксида кремния - возникает эффект концентрационного тушения люминесценции.

На фигурах 1, 2 и 3 изображены спектры излучения известного и предложенного конвертеров, а также спектр возбуждающего вакуумного излучения, при этом по вертикальным осям отложены интенсивности излучения в относительных единицах (отн. ед.), по горизонтальным - энергия фотонов излучения (эВ).

Фиг.1 - спектр излучения конвертера, представляющего собой известный люминесцентный материал в виде имплантированной ионами кислорода аморфной пленки оксида кремния $\text{SiO}_2:\text{O}^+$ (или SiO_x , где $x=2$) толщиной 500 нм на кремниевой подложке [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980, Figure 1 (O-related centers)].

Фиг.2 - спектр излучения предложенного конвертера в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x , где $x=2,23$, толщина пленки 45 нм.

Фиг.3 - спектр возбуждения фотолюминесценции предложенного конвертера в области ультрафиолетового излучения.

Фиг.4 демонстрирует используемую при получении предложенного конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона зависимость энергии E имплантируемых ионов O^+ (вертикальная ось, кэВ) от требуемой толщины d аморфной пленки оксида кремния SiO_x (горизонтальная ось, нм).

Фиг.5 показывает используемые при получении предложенного конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона калибровочные зависимости флюенса F (вертикальная ось, ион/см²) от требуемой толщины d аморфной пленки оксида кремния SiO_x (горизонтальная ось, нм) для нескольких постоянных значений стехиометрического коэффициента «х» (А при $x=2,01$, Б при $x=2,23$, В при $x=2,45$).

Фиг.6 демонстрирует используемые при получении предложенного конвертора вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона калибровочные зависимости флюенса F (вертикальная ось, ион/см^2) от стехиометрического коэффициента «х» (горизонтальная ось, величина безразмерная) для нескольких постоянных значений толщины d аморфной пленки оксида кремния SiO_x (Γ при 20 нм, Δ при 45 нм, Ж при 70 нм).

Предложенный конвертер вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке получают путем внедрения в указанную пленку ионов кислорода имплантацией с последующим отжигом при температуре $700\div 900^\circ\text{C}$ в течение $0.5\div 1$ часа в атмосфере сухого азота, при этом для имплантации используют конвертер в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной $20\div 70$ нм, имплантацию ведут с энергией ионов, величина которой определяется по формуле

$$E = 0,19 \cdot d - 0,18 \quad (1)$$

где

E - энергия фотонов, кэВ;

d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм;

и при флюенсе, определяемом по формуле

$$F = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot (x - 2) \cdot d \quad (2)$$

где

F - флюенс, ион/см^2 ;

d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм;

x - стехиометрический коэффициент, величина безразмерная, выбирается в пределах от 2,01 до 2,45.

Имплантацию ионов кислорода в аморфную пленку оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке осуществляют с помощью ионного источника, работающего в непрерывном режиме при рассчитанных по формулам (1) и (2) параметрах и вакууме $(1,4\div 2,5) \cdot 10^{-4}$ Торр. Перед облучением образцы материала промывают в спирте в ультразвуковой ванне. Отжиг производят в атмосфере сухого азота с использованием электропечи сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы конвертера представляют собой плоскопараллельные пластины площадью 1 см^2 , толщиной 0,5 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца представляет собой аморфную пленку оксида кремния SiO_x , включающую молекулы O_2 , ионы O_2 , а также точечные дефекты, созданные в процессе ионной имплантации. Нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотолюминесценция полученного конвертера возбуждалась вакуумным ультрафиолетовым излучением (фиг.3) с энергией фотонов в интервале $8,5\div 10,5$ эВ с помощью синхротрона DESY через монохроматор. Люминесцентные спектры регистрировались фотоумножителем R6358P Hamamatsu.

Люминесцентный спектр излучения образца 1 конвертера-прототипа приведен на фигуре 1. Спектры излучения образцов 2 и 4 по форме соответствуют спектру излучения образца 2 (фиг.2), отличаясь интенсивностями излучения, указанными в таблице.

В таблице приведены параметры образца 1 известного конвертера-прототипа и нескольких образцов 2, 3 и 4 предложенного конвертера.

Таблица				
№образца	Толщина d аморфной пленки оксида кремния SiO_x	Стехиометри-ческий коэффициент «х»	Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ	Отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ (безразмерн.)
	(нм)	(безразмерн.)	(отн.ед.)	
1	500	2	1,0	1,87
2	20	2,01	1,2	2,35
3	45	2,23	2,7	7,83
4	70	2,45	2,1	7,65

Ниже описаны примеры образцов предложенного конвертера. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице.

Пример 1 (прототип). Конвертер получен имплантацией ионов O^+ в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 500 нм на кремниевой подложке при

энергии ионов 100 кэВ и флюенсе $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 900°C в течение 1 часа. В полученном образце интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 1 отн. ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 1,87. Видимое излучение такого конвертера носит смешанный характер.

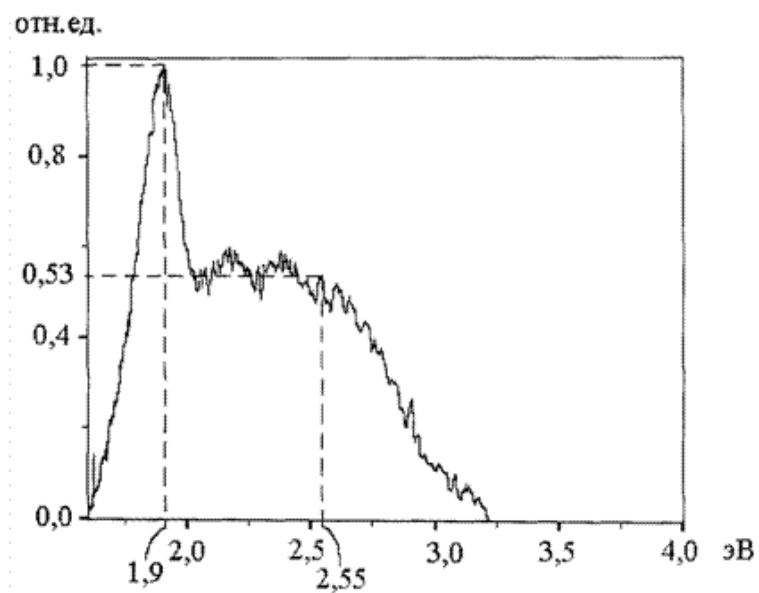
Пример 2. Конвертер получен имплантацией ионов O^+ в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 3,7 кэВ и флюенсе $4,4 \cdot 10^{15}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 850°C в течение 50 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 1,2 отн. ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 2,35. Излучение полученного конвертера является красным.

Пример 3. Конвертер получен имплантацией ионов O^+ в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 45 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 8,4 кэВ и флюенсе $2,4 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 800°C в течение 40 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 2,7 отн. ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 7,83. Излучение полученного конвертера (фиг.2) является красным.

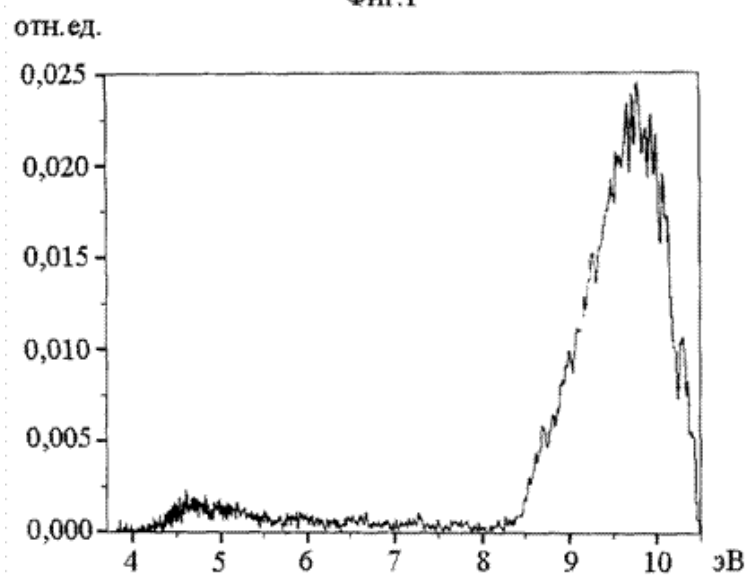
Пример 4. Конвертер получен имплантацией ионов O^+ в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 70 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 13,2 кэВ и флюенсе $7 \cdot 10^{16}$ ион/см². Отжиг произведен в атмосфере сухого азота при температуре 750°C в течение 30 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 2,1 отн. ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 7,65. Излучение полученного конвертера является красным.

Формула изобретения

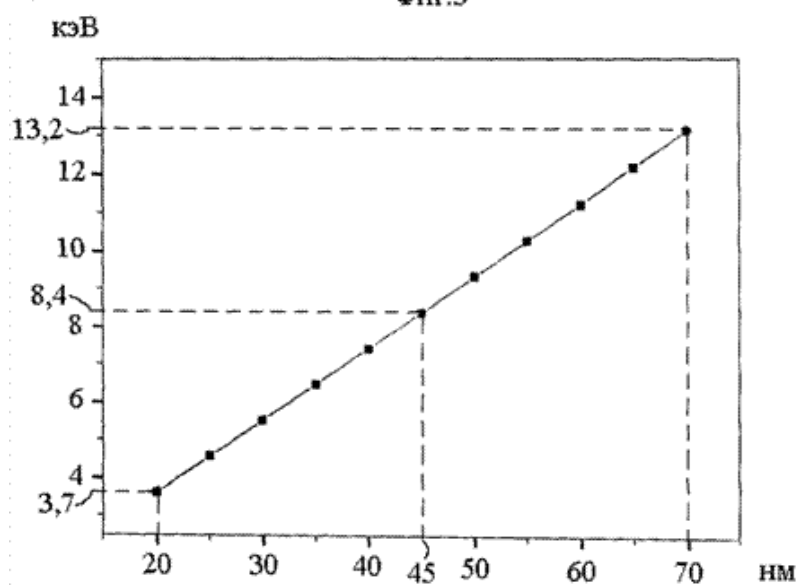
Конвертер вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона, выполненный в виде аморфной пленки оксида кремния SiO_x на кремниевой подложке, отличающийся тем, что толщина аморфной пленки оксида кремния SiO_x составляет $20 \div 70$ нм, а содержание ионов кислорода в упомянутой пленке соответствует количеству, при котором стехиометрический коэффициент x находится в пределах от 2,01 до 2,45.



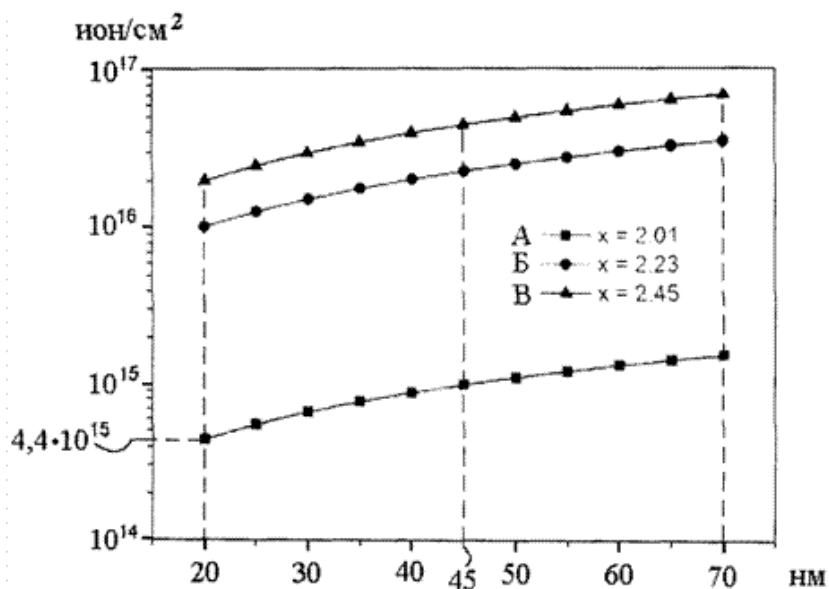
Фиг.1



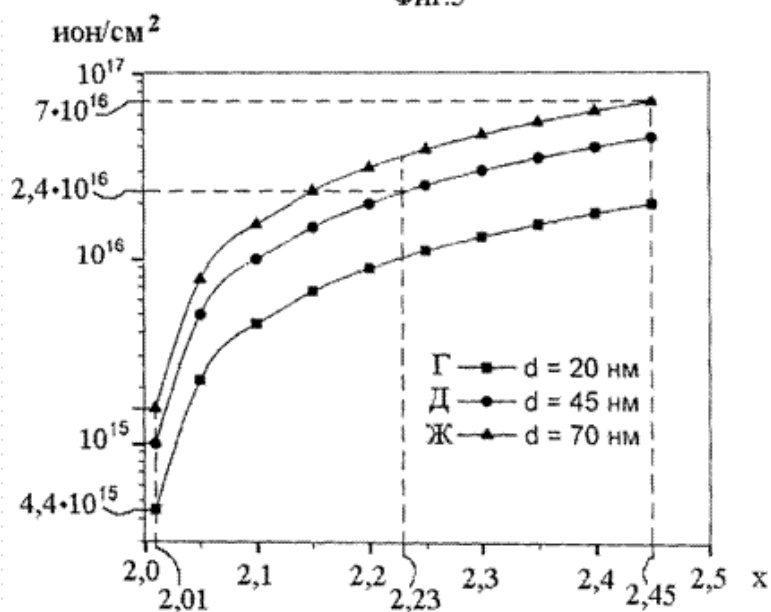
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **11.01.2015**

Дата публикации: [20.09.2015](#)